

오존 및 마이크로웨이브 병합전처리를 이용한 농축하수슬러지 가용화율 평가

Yu-Chen Liu, 이동석, 안중화*
 강원대학교 환경공학과
 (johnghwa@kangwon.ac.kr*)

Effect of combined pretreatment of ozone and microwave on solubilization of thickened sewage sludge

Yu-Chen Liu, Dong-Seok Rhee, Johng-Hwa Ahn*
 Department of Environmental Engineering, Kangwon National University
 (johnghwa@kangwon.ac.kr*)

1. 서론

2010년 기준으로 한국에는 연간 310만 톤에 달하는 막대한 양의 하수슬러지가 발생하고 있으며 2012년에는 약 400만 톤에 하수슬러지가 발생할 것으로 예상된다[1]. 2010년 약 42.7%의 하수슬러지가 해양투기 되었으며 2012년부터는 런던협약에 의해 유기성 폐기물 해양투기가 전면 금지되어 매립과 소각으로 처리되고 있다. 하지만 매립에 의한 2차 오염, 좁은 국토면적에 의한 육상한계 등을 감안할 때 슬러지 최종처분에 대한 새로운 방안의 연구는 계속 필요하다. 이러한 폐자원(슬러지) 처리 방안으로 혐기성 소화를 이용하고 있으며, 효율을 높이기 위해 다양한 전처리 방법에 대한 연구가 진행 중이다. 전처리 방법으로는 크게 물리적, 생물학적, 화학적 전처리 방법이 있으며, 대표적으로는 오존처리, 마이크로웨이브 전처리, 열적처리, 초음파처리 등이 있다. 화학적 전처리 방법 중 가장 널리 사용하고 있는 방법은 오존처리방법이다[2]. 마이크로웨이브는 조리, 건조, 치료용 등 다양한 범위에서 적용하고 있으며 최근에는 혐기성 소화의 전처리 기술로 연구가 진행되고 있다. 이전의 전처리에 관한 연구는 한 가지 방법만을 적용하는 단독 전처리 방법이 많이 연구되었으나 최근에는 단독 전처리보다 효율을 높이기 위해 두 가지 이상의 전처리 방법을 병합한 연구를 진행하고 있다. 따라서 본 연구에서는 최근 환경공학분야에서 활발히 진행되고 있는 마이크로웨이브를 오존 전처리와 병합하여 전처리 후 가용화율을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 대상시료

실험에 사용한 2차 농축 하수슬러지는 춘천시 하수종말처리장에서 채취하였다. 시료 성상을 일정하게 유지하기 위해 전 실험기간동안 필요한 시료를 채취하여 0.85 mm 체로 걸러 헤파물을 제거하여 중력농축 후, 미생물 반응의 영향을 배제하기 위해 4℃에서 냉장 보관하였다. 시료는 채취한 하수슬러지의 성상으로 총고형물(total solid, TS) 3.0%, 총휘발성고형물(volatle solid, VS) 2.1%로 나타났다.

2.2. 실험장치

마이크로웨이브 발생장치는 microwave accelerated reaction system(MARS, CEM Corporation, 2,450 MHz, 최대출력 1600 W)을 이용하였다. 오존 발생장치(OZ502, FISCHER Corporation)의 최대 오존농도는 130 g/m³이며, 최대오존 발생량은 10.0 g O₃/hr이었다. 오존 전처리는 10분 동안 오존농도 0.03~0.1 g O₃/g TS(0.9~3 g O₃/m³)범위에서 전처리 직후 마이크로웨이브 전처리를 하였다. 마이크로웨이브 전

처리는 출력 1,000 W에서 조사시간 10분 동안 온도는 100~170°C의 범위에서 실험을 진행하였다.

2.3 분석방법

전처리에 의한 하수슬러지의 가용화율을 평가하기 위해 총화학적산소요구량(total chemical oxygen demand, TCOD), 용존성 화학적산소요구량(soluble chemical oxygen demand, SCOD) 등을 분석하였다. 분석방법은 Standard Method[3]에 준하여 각 항목별 정량범위에 맞추어 희석 후 시료 당 2회 측정하였다. 여기서 SCOD는 3,000 rpm으로 10분간 원심분리 후 상등액을 GF/C(1.2 μ m)로 여과하여 분석하였다.

2.4 실험 설계

실험에서 사용한 실험계획법은 2차 모형의 추정을 위한 연구에 일반적으로 사용되는 최적화 알고리즘인 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)의 중심합성계획법(central composite design, CCD)을 적용하였다. 중심합성계획법은 실험계획의 바람직한 특성인 직교 블록화 및 회전성의 구현이 용이하며 2차 모형의 제공항들을 효율적인 추정이 가능하다[4]. 중심합성계획법은 2차 다항회귀식을 사용하여 반응표면의 중회귀모형(multiple regression)을 분석하였으며, 독립변수와 종속변수의 유의성은 분산분석으로 검정하였다.

3. 결과 및 토론

전처리 전 하수슬러지의 SCOD는 725 ± 50 mg/L이었으나 오존 단독처리 후 농도 0.03, 0.065, 0.1 g O₃/g TS이었을 때, SCOD가 1380 ± 56 (90%), 3760 ± 57 (418%), 3060 ± 113 mg/L(322%)로 증가하였으며 가용화율은 2.7%, 12.2%, 9.7%로 나타났다. 본 연구팀에서 폐활성슬러지를 이용하여 마이크로웨이브 단독으로 전처리한 연구[5]에서는 출력 1,000 W, 온도 100°C, 10분 전처리 시 16.8%의 가용화율을 나타내었다.

마이크로웨이브의 조사온도(T)와 오존농도([O₃])에 따른 가용화율(SCOD 변화량/(초기 TCOD-초기 SCOD))을 알아보고자 중심 합성법에 따라 실험계획 후 실험을 수행하였다(Table 1). 문헌에 따르면 가용화율의 경우 마이크로웨이브 전처리 170°C 이상에서는 오히려 가용화율이 감소하고[6] 오존 전처리농도 0.08 g O₃/g DS이상이었을 때는 가용화율의 변화가 적은 것으로 보고하였다[7]. 따라서 독립변수로 오존주입농도([O₃]) 0.03~0.1 g O₃/g TS, 조사온도(T) 100~170°C 범위에서 2인자 설계를 하여 총 9개의 실험점과 실험 자체의 순수오차를 보정하기 위해 중앙점(0.065 g O₃/g TS, 135°C) 5회 반복하여 총 13개의 실험을 진행하였다(Table 1).

오존 및 마이크로웨이브 병합 전처리 후 $6,060 \pm 28$ mg/L(8배)에서 $11,040 \pm 57$ mg/L(15배)까지 증가하였다. 가용화율도 마찬가지로 전처리 전 0.2%에서 오존 및 마이크로웨이브 병합 전처리 후 21.5~41.5%까지 증가한 것으로 나타났다. 오존 농도 0.03 g O₃/g TS, 전처리 온도 100°C, 전처리 시간 10분이었을 때 가용화율이 21.5%로 다른 조건에 비해 가장 적게 증가하였고 최대 가용화율 조건은 오존 농도 0.065 g O₃/g TS, 전처리 온도 170°C, 전처리 시간 10분으로 가용화율은 41.6%로 나타났다. 오존 농도 0.1 g O₃/g TS에서는 온도가 100~170°C로 증가할수록 가용화율이 22.9~36.9%로 증가한 것으로 나타났다.

가용화율을 종속변수로 반응표면분석을 수행하였으며 낮은 차수모델에서 높은 차수모델로 분석결과, T 와 T^2 의 p-value는 모두 0.05보다 작은 값으로 유의성이 인정되었지만 [O₃], [O₃]², [O₃] \times T 의 p-value는 1.000, 0.054, 0.639(p<0.05)로 모델에서의 상관관계가 낮아 유의하지 않음을 알 수 있다. 적합성결여(Lack of fit)의 p-value는

0.089($p > 0.05$), 결정계수(R^2)는 97.3%로 나타나 2차 모형이 적합하다고 할 수 있다. 하지만 결정계수의 값이 크다고 해서 반드시 주어진 데이터의 모형이 적절하다는 것을 의미하지는 않는다. 이에 상관관계가 가장 낮은 $[O_3] \times T$ 항을 소거하여 최적의 추정모형(식 1)을 선정하고자 하였다. $[O_3] \times T$ 항 제거 후 모형을 분석한 결과 적합성결여 검정의 p-value가 0.124($p > 0.05$)로 적합한 모델로 분석되었고 결정계수(R^2)가 97.2%로 신뢰성이 높은 모델로 나타났다. $[O_3]$ 에 대한 p-value는 0.05보다 큰 1.00이고 T 에 대한 p-value는 0.01보다 작은 것으로 보아 본 연구 전처리후 슬러지의 가용화율은 $[O_3]$ 와의 상관성은 낮고 T 에 따른 상관관계는 높은 것으로 판단된다.

$$Y = 5.4 \times 10^{-1} + 1.38 \times 10^2 [O_3] - 6.85 \times 10 T - 1.15 \times 10^{-3} [O_3^2] + 3.39 \times 10^3 T^2 \quad (\text{식 1})$$

Table 1. Experimental design and observed solubilization.

Trial	Condition		Solubilization(%)
	Ozone concentration (g O_3 /g TS)	Temperature($^{\circ}C$)	
1	0.030	100	21.5
2	0.065	100	22.5
3	0.030	170	36.8
4	0.065	170	41.6
5 ^a	0.065	135	27.3 \pm 1.4
6	0.030	135	26.8
7	0.100	135	25.3
8	0.065	100	22.5
9	0.100	170	36.9

^a Center point was replicated five times (average standard deviation).

2차 모형과 실험값과의 잔차가 어떠한 형식이나 경향이 나타나지 않음을 보여 각 실험점 간의 영향이 없어 유의한 것을 알 수 있다. 반응표면분석에 의한 등고선도 (Fig. 1)를 보면 간격이 $[O_3]$ 축에 비해 T 축이 더 조밀하다. 이는 가용화율의 변화는 $[O_3]$ 의 변화보다 T 의 변화에 더 민감함을 다시 확인할 수 있다. 가용화율을 종속변수로 한 모델링 결과 최적점은 0.060 g O_3 /g TS, 170 $^{\circ}C$ 로 최댓값은 41.6%로 예측되었다.

4. 결론

오존와 마이크로웨이브를 병합전처리를 할 경우 가용화율은 $[O_3]$ 의 변화보다는 T 변화에 민감하였다. 실험 조건내에서 T 가 170 $^{\circ}C$, $[O_3]$ 가 0.060 g O_3 /g TS 일 때 가용화율이 41.6%로 예측되었다.

사사

본 연구는 강원녹색환경지원센터 14차년도(2013년) 산학협력 연구 개발 사업에 의하여 진행되었으며 이에 감사드립니다.

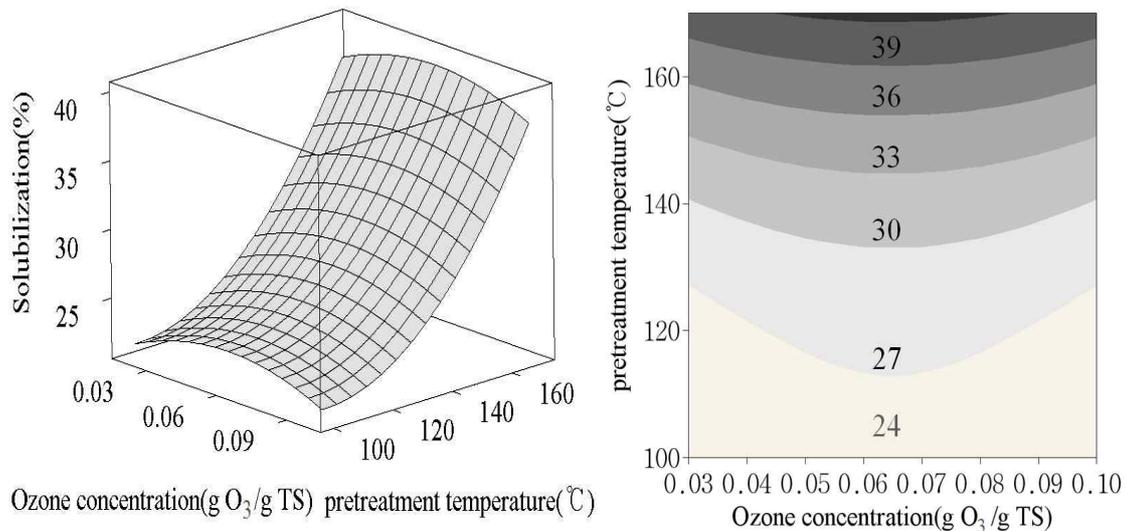


Fig. 1. Two- and three-dimensional contour plots of the quadratic model for solubilization with respect to ozone concentration and pretreatment temperature within the design boundaries.

참고문헌

1. 환경부, “하수도통계” (2010).
2. Carrere, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenes, J. P., Steyer, J. P., Ferrer, I., "Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review", *Journal of Hazardous Materials*, **Vol. 183**, pp. 1-15 (2010).
3. APHA., AWWA., WEF., "Standard methods for the examination of water and wastewater", *21th edition, Washington DC*, (2005).
4. Körbahti, B., “Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, **Vol. 145**, pp. 277-286 (2007).
5. 박운지, “극초단파를 이용한 하수슬러지 전처리 시 가용화 및 혐기성 소화에 미치는 영향”, *강원대학교 박사학위논문*(2009).
6. 채영주, 류우신, 김세진, 안종화, "마이크로웨이브를 이용한 하수슬러지의 전처리 시 capillary suction time(탈수성) 변화", *한국폐기물자원순환학회 추계학술발표논문집*(2012).
7. Zhang, G. M., Yang, J., Liu, H. Z., Zhang, J., "Sludge ozonation: Disintegration, supernatant changes and mechanisms," *Bioresource Technology*, **Vol. 100**, pp. 1505-1509 (2009).